Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber die Einwirkung des p-Xylylenbromids

auf einige primäre, secundäre, tertiäre Amine und Alkaloide.

Inaugural-Dissertation

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung einer hohen

philosophischen Facultät der königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Mittwoch, den 15. Mai 1901, Mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Wahan Manoukian

Dipl. Chemiker

ACAD. LAND. BIBL.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Alexander Adler.**

Herr Cand. phil. **O. Bialon.**

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann

1901

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0009

Meiner lieben Mutter

und dem

Andenken meines lieben Vaters

in Dankbarkeit

gewidmet

Der experimentelle Theil vorliegender Arbeit wurde im Winter-Semester 1900/1901 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg

für die Anregung und freundliche Unterstützung, welche er mir bei Ausführung meiner Arbeit zu Theil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch seinem Assistenten, Herrn Privatdocenten

Dr. M. Scholtz

sage ich für die freundlichen Ratschläge meinen verbindlichsten Dank.

Zur Erweiterung der Typen-Theorie und damit zur Begründung der modernen Auffassung der organischen Chemie trug vor allem die Kenntnis der organischen Basen bei.

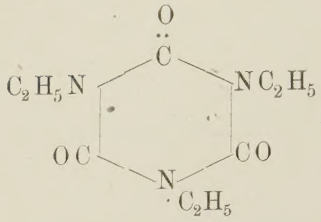
Dieselben leiten sich von NH_3 in der Weise ab, dass man in demselben ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkoholradikale ersetzt.

Auf diese Weise entstehen basische Körper von ammoniakartigem Geruch, die sich mit Säuren zu Salzen verbinden. Aus diesen Salzen werden die Alkoholbasen durch nicht flüchtige starke Basen (Kalk, Ätzkali) wieder in Freiheit gesetzt.

Je nachdem ob im Ammoniak 1 oder 2 oder alle 3 Wasserstoffatome durch Alkoholradikale ersetzt sind, unterscheidet man Aminbasen vom Typus NH_2R oder Iminbasen vom Typus NHR_2 oder Nitrilbasen vom Typus NR_3. Letztere sind noch imstande Alkyliodide zu addieren. Die so entstehenden Jodide vom Typus NR_4J werden aber in der Kälte durch Ätzkali nicht mehr zerlegt. Jedoch gelingt es durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd aus diesen Jodiden die freien Ammoniumbasen vom Typus NR_4OH zu gewinnen, die sich in vielen Reactionen ganz wie Ätzkali verhalten. Die erste und die älteste Synthese dieser Basen verdanken wir Würtz[1]). Derselbe ging von Isocanursäureäthern aus, bezw. den Alkylcarbonimiden (Isocyansäure-Aethern), die er mit Ätzkali behandelte.

[1]) A. 71, 330. 76, 320.

Die dabei eintretende Reaction geht gemäss folgenden Gleichungen vor sich:



$+ 6KOH = 3NH_2C_2H_5 + 3CO_3K_2$

Isocyanursäureester — Aethylamin

$CO \cdot NC_2H_5 + 2KOH = NH_2C_2H_5 + CO_5K_2$

Isocyansäureäthylester — Aethylamin

Die wichtigste und interessanteste Synthese ist aber die von A. W. von Hofmann[1]), der Ammoniak auf Alkyliodide oder überhaupt auf Ester anorganischer Säuren wirken liess.

Zum Beispiel,

$$NH_2H + CH_3J = NH_2\,CH_3,\,HJ$$

Jodwasserstoffs. Methylamin.

Aus diesem Salze kann durch Destillation mit Kalihydrat das freie Methylamin gewonnen werden:

$$NH_2\,CH_3,\,HJ + KOH = NH_2\,CH_3 + KI + H_2O.$$

Auf diese Weise gelingt es auch andere Basen als die primären Aminbasen zu gewinnen. Denn beim Digerieren einer primären Aminbase mit einem Alkyliodid erhält man das Salz einer Iminbase. Zersetzt man nun dieses Salz durch Kalk oder Kali und lässt auf die freie Iminbase von neuem ein Alkyliodid einwirken, so gewinnt man das Jodid einer Nitrilbase.

$$NH_2\,CH_3 + CH_3J = NH(CH_3)_2\,HJ$$

Jodwasserstoffs. Dimethylamin

$$NH(CH_3)_2 + CH_3J = N(CH_3)_3,\,JH$$

Jodwasserstoffs. Trimethylamin.

---

[1]) A. 73, 91. 74, 159.

Die wieder durch Ätzkali frei gemachte Nitrilbase vereinigt sich schliesslich mit Alkyliodid zum Jodid einer Ammoniumbase.

$$N(CH_3)_3 + CH_3J = N(CH_3)_4\,J$$

Jodid des Tetramethylammoniums.

Allerdings verläuft die Hofmann'sche Reaction meist nicht so einfach, dass immer nur die eine gewünschte Base sich bildet, vielmehr entstehen bei der Einwirkung von Alkyliodid auf Ammoniak meist alle vier Alkoholbasen gleichzeitig.

Nach Ladenburg[1]) können primäre und secundäre Basen durch Erhitzen derselben mit einer concentrierten wässrigen Lösung von überschüssigem Alkylschwefelsaurem Salz auf 100° C in secundäre bezw. tertiäre Basen geführt werden.

Zum Beispiel

$$C_8H_{16}NH + CH_3KSO_4 = C_8H_{16}NCH_3 + KHSO_4.$$

Die quaternären Basen, die durch anhaltendes Behandeln der Basen mit Alkyliodiden entstehen, können leicht von den übrigen durch Kali zersetzbaren Aminen getrennt werden. Durch trockene Destillation der Jodide oder der freien Ammonium-Basen gewinnt man die Nitrilbasen in reinem Zustande, während zur Gewinnung der secundären Basen Hofmann[2]) den Oxalsäureester benützt hat, der nur mit der Amin- und der Iminbase, aber mit beiden in verschiedener Weise reagiert.

$$2C_2H_5NH_2 + C_2O_4(C_2H_5)_2 = C_2O_2(NHC_2H_5)_2 + 2C_2H_5OH$$

Diäthyloxamid

$$(C_2H_5)_2NH + C_2O_4(C_2H_5)_2 = N(C_2H_5)_2C_2O_2OC_2H_5 + C_2H_5OH$$

Diäthyloxamidsäureäthylester.

Andere Trennungen der 3 Klassen von Aminbasen beruhen z. B. auf ihrem Verhalten gegen Benzolsulfochlorid, das in Gegenwart von Kalilauge nur auf primäre und secundäre Basen einwirkt (Hinsberg[3]).

[1]) Ber. 24, 1622.
[2]) Jahr.-Ber. 1862, 329.
[3]) Ber. 23, 2963.

Die ersteren liefern hierbei in Kalilauge lösliche Amide vom Typus $C_6H_5\,SO_2\,NHR$, die letzteren in Kalilauge unlösliche Amide vom Typus $C_6H_5\,SO_2\,NR_2$.

Besonderes Interesse beanspruchen die Jodide der organischen Ammoniumverbindungen, welche Hofmann[1]) als völlige Analoga der Jodide der Alkylmetalle hinstellte und deren mit dem Halogen direct verbundenen Atomcomplex, das Tetraalkylammonium er gewissermassen als organisches Metall betrachtete.

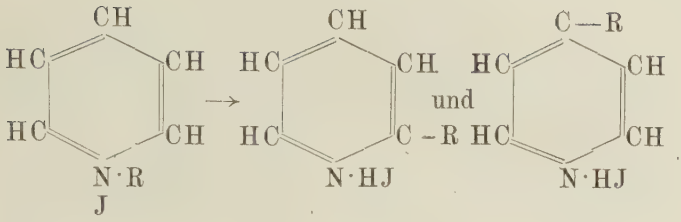
Diese hier kurz erwähnten Reactionen sind von besonderer Bedeutung einmal für die Synthesen, sowie andererseits für die Erforschung der Constitution vieler organischer Verbindungen, vor allem der Alkaloide geworden. So kann man nach Hofmann[2]) mittelst der Halogenalkylate von Anilin zu seinen Homologen gelangen. So entsteht beispielsweise bei Erhitzen von salzsaurem Methylanilin auf 335° salzsaures Toluidin, in dem zunächst Chloralkyl abgespalten wird und dieses weiter auf das primäre Amin einwirkt:

$$C_6H_5\,NHCH_3,\,HCl = C_6H_5\,NH_2 + CH_3\,Cl = C_6H_4\,CH_3\,NH_2,\,ClH.$$

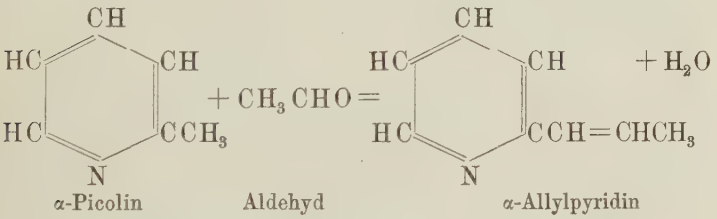
In gleicher Weise hat Ladenburg[3]) gezeigt, dass die Ammoniumjodide des Pyridins sich unter dem Einfluss hoher Temperaturen in die jodwasserstoffsauren Salze der Alkylpyridine umlagern, wobei das eintretende Alkyl immer die α- oder γ-Stellung einnimmt.

So liefert z. B. Aethyliodid und Pyridin ein Additionsprodukt, das Aethylpyridiniumjodür, welches beim Erhitzen auf 300° C als Hauptprodukt α-Aethylpyridin und γ-Aethylpyridin liefert. In gleicher Weise wurden Pyridinjodpropylat und Pyridinjodisopropylat in α- u. γ-Isopropylpyridin übergeführt, entsprechend dem allgemeinen Schema

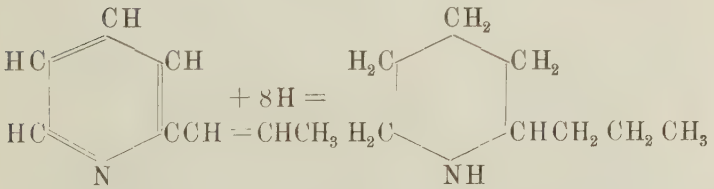
[1]) A. 78, 257. A. 79, 16.
[2]) Ber. 5, 704. 7, 527. 18, 1821.
[3]) Ber. 16, 1410, 2059. 17, 772.



Auf demselben Prinzip beruht auch die bekannte Ladenburg'sche[1]) Synthese des Coniins. Ladenburg ging dabei von Pyridinjodmethylat aus, das beim Erhitzen auf 300° C sich zu Picolinjodhydrat umlagert. Letzteres liefert durch Condensation mit Paraldehyd nach der Reaction von Jacobson und Reimer[2]) das α-Allylpyridin und dieses giebt bei der bekannten Ladenburg'schen Reduktionsmethode[3]) mittelst Natrium und Alkohol das in der Natur vorkommende Alkaloid, das Coniin.



α-Picolin Aldehyd α-Allylpyridin



α-Allylpyridin α-n-Propylpiperidin (Inactives Coniin)

---

[1]) Ber. 22, 1403.
[2]) Ber. 14, 2606.
[3]) Ber. 34.

Auch in der Pyrol- und Pyrazol- und Pyrazinreihe hat sich die Hofmann'sche Synthese der Anilinbasen fruchtbar erwiesen und ist besonders von Ciamician und Anderlini von Stoehr, sowie von Knorr und Schülern benützt worden.

Andererseits wurden auch die Zersetzungen, welche die quaternären Ammoniumverbindungen beim Erhitzen erleiden, näher untersucht.[1])

Tetramethylammoniumoxydrat spaltet sich bei der Destillation in Methylalkohol und Trimethylamin. Dagegen zeigte sich, dass bei Gegenwart anderer Alkylgruppen eine von diesen zwar mit dem Hydroxyl austritt, aber unter Olefinbildung ein Wasserstoffatom an das Hydroxyl abgiebt, also:

$$CH_3(C_2H_5)_2\,C_5H_{11}\,NOH = CH_3,\,C_2H_5,\,C_5H_{11}N + C_2H_4 + H_2O$$

Diese Reaction wurde von Hofmann nun auf die aus Piperidin durch Einwirkung von Jodmethyl und Ersatz des Jod durch Hydroxyl mit feuchtem Silberoxyd erhaltene Base ausgedehnt[2]). Er erhielt einen Körper von der Formel eines Dimethylpiperidins:

$$C_5H_{10}\,NCH_3\,CH_3\,OH = C_5\,H_9N(CH_3)_2 + H_2O,$$

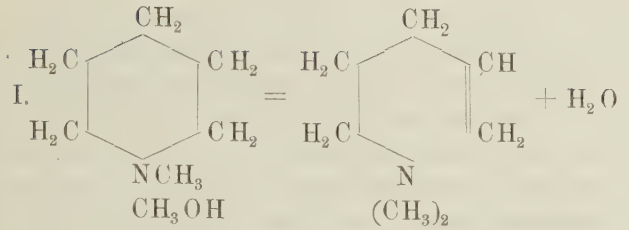
den er vermöge einer irrtümlichen Deutung seines Verhaltens für ein echtes Piperidinderivat ansah. Nach ihm war eine Methylgruppe, ähnlich wie bei den Basen der Anilinreihe vom Stickstoff in den Kern gewandert. Das Dimethylpiperidin aber addiert noch ein zweites Jodmethyl und bildet ein Jodid, das, entjodet und trocken destilliert, sich in Wasser, Trimethylamin und einen Kohlenwasserstoff Piperylen spaltet:

$$C_5H_9N(CH_3)_3OH = C_5H_8 + N(CH_3)_3 + H_2O.$$

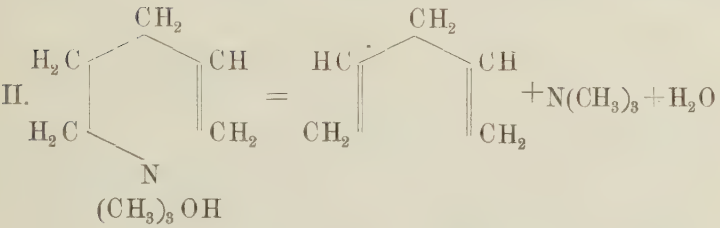
Ladenburg berichtigte den Fehler Hofmanns. Er gab dem Dimethylpiperidin seine richtige Formel[3]). Darnach stellt sich die Spaltung folgendermassen dar:

---

[1]) Ber. 14, 495.
[2]) Ber. 14, 659.
[3]) Ber. 16, 2058.



und



Ähnlich verlief die Spaltung beim Coniin, an dem sie Hofmann[1]) des weiteren erprobte. Übrigens konnte das „Entjoden“ umgangen werden durch direkte Destillation der Jodide mit festem Kali. Diese merkwürdige Reaction erwies sich in Folge noch in zahlreichen Fällen zur Constitutionserforschung compliciertester Alkaloide (deren Constitution ja zu der des Piperidins in so naher Beziehung steht) als ein unschätzbares Mittel, so gerade am Coniin, weiterhin am Codein, Hydrastin u. A.

In späterer Zeit wurden in analoger Weise die Basen der Tropin- und Econingruppen abzubauen gesucht[2]). Auch die Jodalkylate des Nicotins und der China-Alkaloide sind in gleicher Weise untersucht worden. Mehrwertige Alkoholradicale vermögen in 1 oder mehreren Molekülen Ammoniak einzubinden und indem diese Radicale zwei und mehr Atome Wasserstoff in den Ammoniak-Molekülen ersetzen, entstehen Basen von mehr-säuriger Natur. Diese Verbindungen kann

---

[1]) Ber. 14, 708.

[2]) Ber. 24, 3108. 26, 1060. 29, 2216.

man natürlich auch von einem resp. mehreren Molekülen Ammoniak ableiten und so die Existenz von Diaminen und Polyaminen voraussehen. Man kann auch Sauerstoff haltende Basen erhalten, die von Ladenburg[1]) als Oxyalkylbasen oder Hydramine, auch Alkine bezeichnet wurden. Ihre Bindungsweisen sind meist analog denjenigen einwertiger Alkoholbasen.

Die primären Basen vom Typus $C_2H_4(NH_2)_2$ lassen sich gewinnen durch Reduction der Nitrile der zweibasigen Säuren vom Typus $C_2H_2O_4$, zum Beispiel

$$CN \cdot CN + 8H = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2$$
$$CN \cdot CH_2 \cdot CH_2CN + 8H = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot NH_2.$$

Aber die Versuche mit Zink und Salzsäure z. B. das Trymethylencyanid in Pentamethylendiamin überzuführen[2]) zeigten keine guten Resultate, da diese Basen nur mit Schwierigkeit neben dem Hauptprodukt, dem Ammoniak, erhalten wurden.

Da zeigte Ladenburg, dass die Reduction der Cyanide leicht mittelst Natrium-Alkohol geschehen kann. So erhielt[3]) er glatt das Pentamethylendiamin in fast quantitativer Ausbeute

$$\begin{array}{lcl} CH_2 - CN & & CH_2 - CH_2.NH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & + 4H_2 = & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2CN & & CH_2 - CH_2.NH_2 \end{array}$$

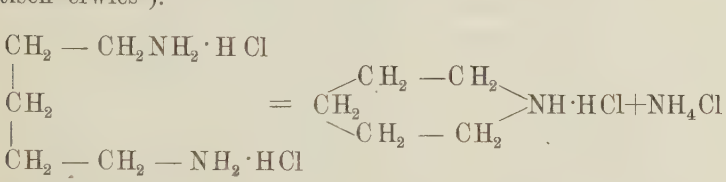
Trimethylencyanid — Pentamethylendiamin.

Das synthetisch gewonnene Pentamethylendiamin erwies sich als vollkommen identisch mit dem Cadaverin[4]), für welches somit die Zusammensetzung und Constitution bewiesen war.

---

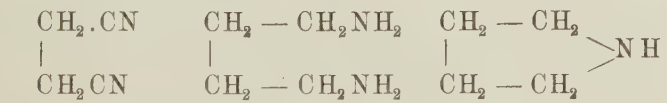
[1]) Ber. 22, 2583.
[2]) Ber. 16, 1150.
[3]) Ber. 18, 2956.
[4]) Ber. 19, 2485.

Eine fernere Bestätigung der Identität wurde noch dadurch beigebracht, dass Cadaverin wie Pentamethylendiamin in Piperidin übergeführt werden konnte[1]). Bei der Reduction des Trimethylencyanid hatte sich in Folge weiterer Zersetzung eine geringe Menge Petamethylenimin gebildet. Grössere Mengen des letzteren wurden durch rasches Erhitzen des Chlorhydrats des Pentamethylendiamins erhalten. Unter Ammoniakabspaltung bildete sich das Chlorhydrat des Pentamethylenimins, das sich mit Piperidinchlorhydrat als identisch erwies[2]).



Salzs. Pentamethylendiamin. Salzs. Pentamethylenimin.

Durch diese Arbeit wurde ein zweites Alkaloid, das Piperidin, auf synthetischem Wege erhalten und die Constitution desselben endgültig festgestellt. Dieselbe Reductionsmethode auf Aethylencyanid angewendet, führte zur Synthese des Putrescins[3]). 1886 reducierte Ladenburg das Aethylencyanid und erhielt dabei neben Tetramethylendiamin auch Tetramethylenimin[4]).

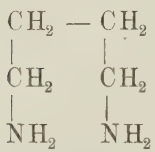


Aethylencyanid Tetramethylendiamin Tetramethylenimin.

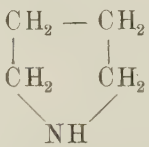
Ersteres erwies sich nach den späteren Arbeiten von Baumann und Udransky bei Vergleich der Benzoylverbingen, welche Baumann und Udransky als für die Diamine der aliphatischen Reihe charakteristische krystallisierte Körper

[1]) Ber. 20, 2216.
[2]) Ber. 18, 3100.
[3]) Ber. 21, 2938.
[4]) Ber. 19, 780.

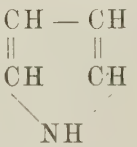
erkannt[1]) hatten als identisch mit dem von Brieger gefundenen Putrescin[2]). Das als Nebenprodukt bei der Darstellung von Tetramethylendiamin gewonnene Tetramethylenimin war kurze Zeit vorher von Ciaimcian und Magnaghi[3]) durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf Pyrrolin, einem Reductionsprodukt des Pyrrols, dargestellt worden und hatte den Namen Pyrrolidin erhalten. Analog dem Piperidin stellte nun Ladenburg das Pyrrolidin durch Erhitzen des salzsauren Tetramethylendiamins[4]) dar. Es war dadurch auf synthetischem Wege das Pyrrolidin als Tetramethylenimin erwiesen und die von Baeyer zuerst aufgestellte Formel des Pyrrols[5]) bestätigt.



Tetramethylendiamin

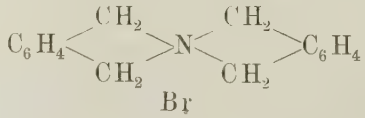


Pyrrolidin



Pyrrol.

Scholtz studierte nun die Einwirkung von NH_3 auf o-Xylylenbromid, um so zunächst zum Xylylendiamin und von diesem durch Anspaltung von NH_3 zum Xylylenimin zu gelangen. Die Reaction nahm indessen beim o-Xylylenbromid einen anderen Verlauf. Durch 6stündiges Erhitzen von o-Xylylenbromid mit der zehnfachen Menge concentr. NH_3 in Röhren auf 120°C. erhielt Scholtz[6]) ein Ammoniumbromid folgender Constitution.

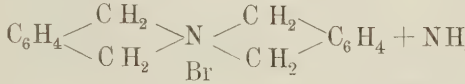


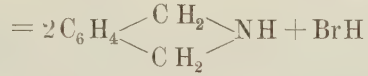
---

[1]) Ber. 21, 2744.
[2]) Ber. 21, 2844 und 2938.
[3]) Ber. 18, 2079.
[4]) Ber. 20, 442.
[5]) Ber. 10, 517.
[6]) Ber. 24, 2402.

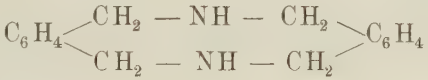
Dieses Xylylenammoniumbromid war wohl das erste Beispiel einer Ammoniumbase mit zweiwertigen Alkoholradikalen.

Beim Erhitzen über 120°C. besonders bei 8stündigem Erhitzen auf 170°C. entstand durch Einwirkung eines zweiten Molecüls Ammoniak auf das neugebildete Ammoniumbromid eine Base, welcher zwar die empirische Formel des Xylylenimin zukommt, dessen Bildung nach folgender Gleichung leicht verständlich wäre





Indessen besass die Base, wie die Moleculargewichtsbestimmung ergab, das doppelte Moleculargewicht, es ist also vermutlich als



aufzufassen.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf m- und p-Xylylenbromid scheint Ammoniak ohne Einwirkung zu sein.

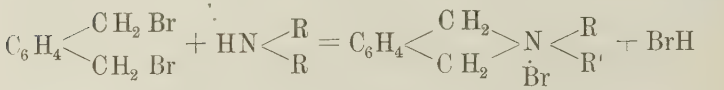
Bei späteren Untersuchungen von Scholz[1]) über das Verhalten von o-Xylylenbromid gegen organische Basen ergab sich nun, dass dasselbe sehr verschieden reagiert und zwar lassen sich die Amine nach ihrem Verhalten gegen o-Xylylenbromid in folgende 8 Gruppen einteilen[2]):

1) Primäre aliphatische Amine liefern dabei an Stickstoff alkylierte Derivate des Xylylenimins (Dihydroisoindols) entsprechend dem Schema:

[1]) Ber. 31, 414, 627, 1154, 1707.
[2]) Arch. d. Ph. 237, Heft 3, 201.

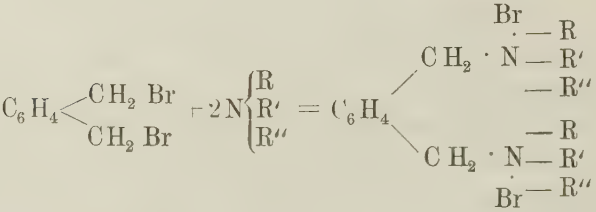
Die entstehenden Verbindungen sind destillierbare Flüssigkeiten von basischem Charakter.

2) Secundäre aliphatische Amine ergeben Ammoniumbromide, in dem Molecularmengen der beiden Reagentien auf einander einwirken, entsprechend der Gleichung:



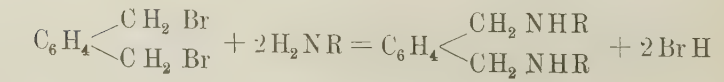
Diese Ammoniumverbindungen sind meist gut krystallisierte Körper, wenn auch in einzelnen Fällen syrupartige Ammoniumbromide entstehen, die sich doch in gut krystallisierbare Salze überführen lassen.

3) Tertiäre aliphatische Amine bilden die Ammoniumbromide, indem 2 Moleküle des Amins mit einem Molekül o-Xylylenbromid sich direkt vereinigen entsprechend der Gleichung:



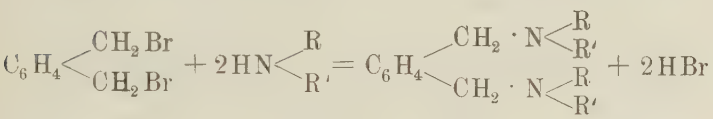
4) Primäre aromatische Amine verhalten sich, wofern ihre Aminogruppe keinen orthoständigen Substituenten enthalten, wie die primären aliphatischen Amine, d. h. sie liefern Derivate des Xylylenimins, doch besitzen diese Verbindungen keine basischen Eigenschaften.

5) Primäre aromatische Amine in einem zur Amidogruppe orthoständigen Substituenten geben Derivate des Xylylendiamins,



6) Primäre aromatische Amine, welche zwei Substituenten in Orthostellung zur Arminogruppe besitzen, reagieren im Gegensatz zu allen bisher eingeführten Aminen in der Kälte überhaupt nicht mit o-Xylylenbromid, während bei längerem Erwärmen Zerstörung des Xylylenbromids unter Bildung von bromwasserstoffsaurem Amin eintritt.

7) Secundäre aromatische Amine und ebenso auch aromatische und aliphatische Verbindungen wie zum Beispiel Monomethylanilin liefern Derivate des Xylylendiamins entsprechend der Gleichung



8) Tertiäre aromatische Amine reagieren überhaupt nicht mit o-Xylylenbromid. Dieses Verhalten erklärt sich daraus, dass in diesem Falle nur Diammoniumbromide entstehen könnten, dass aber bekanntlich die aromatischen Amine sehr wenig befähigt zur Bildung von Ammoniumverbindungen sind.

In Übereinstimmung mit dieser Auffassung reagiert Pyridin, das ja mit Leichtigkeit Ammoniumverbindungen giebt, auch mit o-Xylylenbromid und zwar bildet es wie ein tertiäres aliphatisches Amin nach der unter 3 angegebenen Gleichung ein Xylylendiammoniumbromid.

Die so genannten Alkaloide sind entweder tertiäre oder secundäre Basen, die ersteren mussten sich demgemäss mit o-Xylylenbromid ebenso wie mit Halogenalkylen zu quaternären Ammoniumverbindungen vereinigen. Allerdings konnte je nach den Mengenverhältnissen der angewandten Substanzen der Reactionsverlauf ein doppelter sein. Wirkt nämlich das o-Xylylenbromid auf einen Überschuss der Base ein, so entsteht in der unter 3 angegebenen Weise ein Diammoniumbromid. Wirken aber o-Xylylenbromid und Base in molecularen Mengenverhältnissen anf einander, so vereinigt sich

das Bromid nur mit einem Molekül des tertiären Amins entsprechend der Gleichung

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2Br\\CH_2Br\end{cases} + NR''' = C_6H_4\begin{cases}CH_2\overset{Br}{N}R'''\\CH_2Br\end{cases}$$

Alkaloide dagegen, wie zum Beispiel das Coniin, das eine secundäre Base darstellt, liefern zwar gemäss der Gleichung unter 2 ein Ammoniumbromid, doch erfolgt seine Bildung unter Abspaltung eines Moleküls BrH gemäss der Gleichung

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2Br\\CH_2Br\end{cases} + HNC_8H_{16} = C_6H_4\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}\underset{Br}{N}C_8H_{16} + BrH$$

Es war von Interesse zu sehen, ob diese beim o-Xylylenbromid beobachteten Gesetzmässigkeiten sich auch beim p-Xylylenbromid zeigen würden. Dass die Amine sich in gleicher Weise gegen das p-Xylylenbromid, wie gegen die o-Verbindung verhalten würden, war von vornherein kaum anzunehmen.

Scholtz erhielt mit primären aliphatischen und aromatischen Aminen, wofern die letzteren keinen orthoständigen Substituenten besitzen, ringförmige Verbindungen vom Typus des Dihydroisoendols oder Xylylenimins, so gab Anilin mit o-Xylylenbromid N-Phenyl-Dihidroisoindol

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}NC_6H_5$$

Derartige Körper durch Einwirkung von p-Xylylenbromid auf primäre Amine zu erhalten, war wenig wahrscheinlich, da in der p-Reihe eine Ringbildung nicht beobachtet worden ist.

Leider verliefen Versuche, p-Xylylenbromid auf Anilin wirken zu lassen, in soweit ergebnislos, als syrupartige Verbindungen, deren Reinigung sich nicht bewerkstelligen liess, erhalten wurden.

Primäre aromatischs Amine, die einen orthoständigen Substituenten enthalten, geben auch mit p-Xylylenbromid Derivate des Xylylendiamins. So zum Beispiel α-Naphthylamin gab:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - NHC_{10}H_7\\ CH_2 - NHC_{10}H_7\end{matrix}$$

Secundäre aliphatische Amine verhielten sich gegen p-Xylylenbromid anders als gegen o-Xylylenbromid, indem sie nicht wie Scholtz bei diesen Basen beobachtete, Ammoniumbromide lieferten, sondern sogleich in p-Xylylendiamine übergehen. So wirkt Diisobutylamin nach der Gleichung

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\ CH_2Br\end{matrix} + 4(C_4H_9)_2NH = C_6H_4\begin{matrix}CH_2N(C_4H_9)_2\\ CH_2N(C_4H_9)_2\end{matrix} + 2BrH(C_4H_9)_2NH$$

Tertiäre Amine verhalten sich gegen p-Xylylenbromid in gleicher Weise wie gegen o-Xylylenbromid, sie liefern die Ammoniumbromide unter direkter Vereinigung von 2 Molekülen des Amins mit einem Molekül des p-Xylylenbromids.

Die Versuche mit Alkaloiden und p-Xylylenbromiden verliefen in folgender Weise. Strychnin gab dabei ein p-Xylylendiammoniumbromid, während Morphin und Chinin ein schwer trennbares Gemenge von mono- und Diammoninm-Verbindung lieferten.

Experimenteller Teil.

Primäre Amine.

I. p-Xylylenbromid und α-Naphthylamin.

5 gr. p-Xylylenbromid, 12 gr. α-Naphthylamin wurden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Im Gegensatz zu o-Xylylenbromid verläuft die Reaction hierbei ohne Wärmeentwickelung. Nach einiger Zeit hat sich eine beträchtliche Menge von bromwasserstoffsaurem Naphthylamin abgeschieden. Man saugt nun von dem Niederschlage ab und erhält beim Verdunsten des Filtrats eine bläuliche Krystallpulvermasse, welche von ihr beigemischtem unverändertem Naphthylamin und bromwasserstoffsaurem Naphylamin leicht durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure befreit werden kann. Die Reaction verläuft in folgender Weise:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + 4C_{10}H_7NH_2 = C_6H_4\begin{matrix}CH_2NHC_{10}H_7\\CH_2NHC_{10}H_7\end{matrix} + 2C_{10}H_7NH_2BrH$$

Dieses p-Xylylen-di-α-Naphthylamin ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, löslich in Benzol, aus welchem es durch Alkohol als ein weisses Krystallpulver in reinem Zustande erhalten wird. Es schmilzt bei 165°.

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0,1600 gr. Substanz lieferten 0,5070 gr. CO_2
0,0920 gr. H_2C

II. 0,2634 Substanz lieferten bei 16° und 770,8 mm. Druck 16 ccm. Stickstoff.

Berechnet für die Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - NHC_{10}H_7\\ CH_2 - NHC_{10}H_7\end{matrix}$$

gefunden	berechnet
C = 86,41%	C = 86,59%
H = 6,38%	H = 6,18%
N = 7,1%	N = 7,2%

Secundäre Amine.

II. p-Xylylenbromid und Diisobutylamin.

5 gr. Xylylenbromid und 10 gr. Diisobutylamin wurden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stunden stehen gelassen. Wie beim α-Naphthylamin verläuft auch hier die Reaction ohne Wärmeentwickelung. Ebenso verhielt es sich auch in allen andern Fällen bei der Einwirkung von p-Xylylenbromid auf Amine. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und beim Verdunsten derselben hinterbleibt eine Krystallmasse, welche aus dem bromwasserstoffsauren Diisobutylamin und des neuen Körpers bestand. Um dieselben von einander zu trennen, wurde die ganze Masse mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Der neu gebildete Körper geht dabei in Lösung. Seine Salzsäurelösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und das freigewordene Diisobutylamin mit Wasserdampf überdestilliert. In dem Destillationskolben hinterbleibt eine ölige Masse, welche beim Erkalten fest wird und aus Alkohol in grossen, schönen, durchsichtigen Prismen krystallisiert.

Das p-Xylylendiisobutylamin schmilzt bei 65°, löst sich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die Reaction verläuft entsprechend folgenden Gleichungen:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + 4(C_4H_9)_2NH = C_6H_4\begin{matrix}CH_2N(C_4H_9)_2\\CH_2N(C_4H_9)_2\end{matrix} + 2(C_4H_9)_2NH,BrH$$

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

1. 0,1647 gr. Substanz lieferten 0,4842 gr. CO_2
   0,1802 gr. H_2O

2. 0,2589 gr. Substanz lieferten bei 10°. und 738 mm. Druck 17,4 ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}CH_2-N(C_4H_9)_2\\CH_2-N(C_4H_9)_2\end{matrix}$

gefunden	berechnet
C = 80,17	C = 80
H = 12,15	H = 12,22
N = 7,82	N = 7,77

Salze des p-Xylylendidiisobutylamins

Das Platindoppelsalz.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2-N(C_4H_9)_2\\CH_2-N(C_4H_9)_3\end{matrix}2HCl,PtCl_4$$

Dieses Doppelsalz wurde erhalten, indem man die Salzsäurelösung der Base tropfenweise mit 10% Platinchlorid versetzte. Erst beim Eindampfen des Gemisches bis zur Hälfte des Volumens schieden sich grosse rote Prismen des Salzes aus. Dasselbe löst sich sehr leicht in Wasser, aus welchem es durch bereits ein einmaliges Umkrystallisieren

vollkommen rein gewonnen werden kann. Es löst sich sehr wenig in Alkohol und schmilzt bei 220°.

Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3300 gr. Substanz lieferten 0,0832 gr. Pt.

gefunden	berechnet
Pt. = 25,22	Pt. = 25,3

Das Golddoppelsalz

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - N(C_4H_9)_2\\ CH_2 - N(C_4H_9)_2\end{matrix}, 2ClH, 2AuCl_3$$

Wird die Salzsäurelösung der Base mit 10% Goldchloridlösung versetzt, so scheidet sich sogleich ein flockiger gelber Niederschlag aus. Derselbe ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Ein einmaliges Umkrystallisieren genügt, um aus diesen Lösungen das Salz in reinem Zustande und in feinen gelben Nadeln zu erhalten. Es schmilzt bei 205°.

Die Goldbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,256 gr. Substanz lieferten 0,0966 gr. Au.

gefunden	berechnet
Au = 37,7	Au = 37,87

Das Pikrat.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2N(C_4H_9)_2\,C_6H_2(NO_2)_3OH\\ CH_2N(C_4H_9)_9\,C_6H_2(NO_2)_3OH\end{matrix}$$

Wird die alkoholische Lösung der Base mit einer concentrierten alkoholischen Lösung von Pykrinsäure versetzt, so bilden sich zunächst keine Krystalle. Erst beim Reiben der Lösung mit einem Glasstab an den Rändern des Gefässes scheiden sich feine gelbe Nadeln des Pikrats ab. Dieselben werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol, worin sie sich leicht auflösen, umkrystallisiert. Sie schmelzen bei 171°.

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,1556 gr. Substanz lieferten 0,2993 gr. CO_2
0,0862 gr. H_2O

gefunden	berechnet
C = 52,45	C = 52,6
H = 6,14	H = 6,08

III. p-Xylylenbromid und Diphenylamin.

5 gr. p-Xylylenbromid und 13 gr. Diphenylamin wurden in alkokolischer Lösung mit einander gemischt. In der Kälte erfolgte selbst bei mehrstündigem Stehen überhaupt keine Einwirkung. Erst bei mehrstündigem Kochen der Lösung trat die Reaction ein. Die Lösung wird grün und beim Erkalten derselben erfolgt eine reichliche Ausscheidung von bromwasserstoffsaurem Diphenylamin. Das Filtrat wurde eingedampft und der krystallinische Rückstand zur Entfernung überschüssigen Diphenylamins mit verdünnter Salzsäure durchschüttelt.

Die neue Verbindung ist

p-Xylylen-di-diphenylamin

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - N(C_6H_5)_2\\ CH_2 - N(C_6H_5)_2\end{matrix}$$

In Alkohol ist dasselbe sehr schwer löslich, in Aceton etwas leichter, in Eisessig sehr leicht löslich. Aus letzterem umkrystallisiert bildet es kleine hellgrüne Nadeln, die bei 186° schmelzen.

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,1126 gr. Substanz lieferten 0,3600 CO_2
0,0685 H_2O

gefunden	berechnet
C = 87,12	C = 87,2
H = 6,7	H = 6,4

IV. p-Xylylenbromid und Piperidin.

5 gr. p-Xylylenbromid und 7 gr. Piperidin werden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stunden stehen gelassen. Während dieser Zeit färbt sich die Lösung nach und nach rötlich und scheidet sich eine reichliche Menge von bromwasserstoffsaurem Piperidin aus. Nach dem Abfiltrieren desselben und Verdampfen des Chloroform blieb eine Krystallmasse zurück, welche aus bromwasserstoffsaurem Piperidin und dem neuen Körper bestand.

Diese Masse wurde mit Wasser aufgenommen mit Ätzkali versetzt. Der neue Körper scheidet sich zuerst als Öl ab, das aber in kurzer Zeit fest wurde. Derselbe wurde dann über Glaswolle filtriert und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in reinem Zustande und in Form durchsichtiger Blätter erhalten. Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und verdünnter Salzsäure und schmelzen bei 86°.

Die Reaction verläuft in folgender Weise:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + 4C_5H_{10}NH = C_6H_4\begin{matrix}CH_2\cdot N:C_5H_{10}\\CH_2\cdot N:C_5H_{10}\end{matrix} + 2C_5H_{10}NH,BrH$$

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0,195 gr. Substanz lieferten 0,5654 gr. CO_2
0,1773 gr. H_2O

II. 0,2350 gr. Substanz lieferten bei 13° und 740 mm. Druck 20,5 ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}CH_2NC_5H_{10}\\CH_2NC_5H_{10}\end{matrix}$

gefunden	berechnet
C = 79,07	C = 79,4
H = 10,1	H = 10,2
N = 10,05	N = 10,2

Nach dieser Zusammensetzung muss die Base als p-Xylylendipiperidyl betrachtet werden.

Salze des p-Xylylendipiperidyls.

Das Platindoppelsalz

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NC_5H_{10}\\CH_2NC_5H_{10}\end{matrix}, 2ClH, PtCl_4$$

Wird die salzsaure Lösung des p-Xylylendipiperidyls mit einer 10% Lösung von Platinchlorid versetzt, so scheidet sich ein hellorangefarbiger und flockiger Niederschlag aus. Derselbe löst sich leicht in heissem Alkohol, aus welchem er in kleinen orangefarbigen Nadeln sich krystallisieren lässt. Das Salz ist wenig löslich in Wasser und verkohlt beim Erhitzen bei einer Temperatur gegen 250°.

Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2355 gr. Substanz lieferten 0,0667 gr. Platin

gefunden	berechnet
Pt. = 28,23	Pt. = 28,48

Das Golddoppelsalz.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NC_5H_{10}\\CH_2NC_5H_{10}\end{matrix} 2HCl, 2AuCl_3$$

Wird die Salzsäurelösung der Base mit 10% Lösung von Goldchlorid versetzt, so scheidet sich sofort ein gelber Niederschlag aus, welcher in heissem Wasser und Alkohol löslich ist. Aus diesen Lösungen krystallisiert das Salz in grossen gelben Nadeln, die bei 215° schmelzen. Die Goldbestimmung ergab folgendes Resultat

0,345 gr. Substanz lieferten 0,1425 gr. Au

gefunden	berechnet
Au = 41,3	Au = 41,38

Das Pikrat.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NC_5H_{10}C_6H_2(NO_2)_3OH\\CH_2NC_5H_{10}C_6H_2(NO_2)_3OH\end{matrix}$$

Wird die alkoholische Lösung der Base mit einer concentrierten Lösung von Pikrinsäure versetzt, so scheiden sich sofort kleine gelbe Nadeln aus, welche abgesaugt werden. Nach dem Waschen mit Alkohol werden sie aus Alkohol umkrystallisiert und schmelzen bei 221°.

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,1788 gr. Substanz lieferten 0,324 gr. CO_2
0,076 gr. H_2O

gefunden	berechnet
C = 49,2	C = 49,3
H = 4,72	H = 4,65

Tertiäre Amine.

V. p-Xylylenbromid und Triäthylamin.

5 gr. p-Xylylenbromid und 4 gr. Triäthylamin wurden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stunden lang stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit haben sich grosse weisse Nadeln abgeschieden, welche abgesaugt wurden. Zur Reinigung wurden dieselben in Alkohol gelöst und durch Aether ausgefällt. Ein einmaliges Fällen genügt, um die Substanz vollkommen rein zu erhalten.

Der neu entstandene Körper ist p-Xylylen-di-Triäthyl-Ammoniumbromid, das sich in folgender Weise bildet:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2\,Br\\CH_2\,Br\end{matrix} + 2(C_2H_5)_3N = C_6H_4\begin{matrix}CH_2\,BrN(C_2H_5)_3\\CH_2\,BrN(C_2H_5)_3\end{matrix}$$

Es ist in kaltem Wasser und Chloroform sehr leicht löslich, auch in heissem Alkohol löslich. Es schmilzt bei 230°.

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0,1983 gr. Substanz lieferten 0,3743 gr. CO_2
0,1487 gr. H_2O

II. 1 gr. Substanz lieferte (nach der Methode von Kjeldal): 0,0705 gr. NH_3.

gefunden	berechnet
C = 51,47	C = 51,5
H = 8,33	H = 8,15
N = 5,8	N = 6

Derivate des p-Xylylenditriäthylammoniumbromids.

Das Perbromid.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2BrN(C_2H_5)_3\\ CH_2BrN(C_2H_5)_3\end{matrix}\begin{matrix}Br_2\\ Br_2\end{matrix}$$

Aus der wässrigen Lösung des p-Xylylenditriäthylammoniumbromids fällt Bromwasser einen orangegelben Niederschlag welcher in heissem Wasser und Alkohol wenig löslich ist und bei 164° schmilzt.

Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,1881 gr. Substanz lieferten 0,2101 gr. CO_2
0,0442 gr. H_2O

gefunden	berechnet
C = 30,45	C = 30,76
H = 4,92	H = 4,81

Das Platindoppelsalz.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2ClN(C_2H_5)_3\\ CH_2ClN(C_2H_5)_3\end{matrix}, PtCl_4$$

Durch Schütteln mit feuchtem Chlorsilber wurde das p-Xylylenditriäthylammoniumbromid in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dasselbe giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag, der in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich ist. Aus Wasser krystallisiert das Salz in orangefarbenen Prismen vom Schmelzpunkt 238°. Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,278 gr. Substanz lieferten 0,0763 gr. Pt.

gefunden	berechnet
Pt = 27,42	Pt = 27,31

Das Golddoppelsalz.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2ClN(C_2H_5)_3\\ CH_2ClN(C_2H_5)_3\end{matrix}, 2\,AuCl_3$$

In derselben Weise wie bei der Bereitung des Platindoppelsalzes beschrieben wurde die Base in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dies giebt mit Goldchlorid einen gelben Niederschlag, welcher in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich ist. Aus Wasser krystallisiert das Salz in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 242°. Die Goldbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,31 gr. Substanz lieferten 0,1244 gr. Au.

gefunden	berechnet
Au = 40,1	Au = 40,03

VI. p-Xylylenbromid und Tripropylamin.

5 gr. p-Xylylenbromid und $5^1/_2$ gr. Tripropylamin wurden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stunden stehen gelassen. Auch nach Verlauf dieser Zeit liess sich keine Krystallausscheidung bemerken. Erst beim Eindampfen der Lösung schieden sich kleine weisse Nadeln aus. Dieselben wurden abgesaugt, in Alkohol aufgelöst und durch Aether in kleinen Nadeln ausgefällt. Dieselben sind in kaltem Wasser sehr leicht löslich, ebenso leicht in heissem Alkohol und schmelzen bei 223°.

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,2374 gr. Substanz lieferten 0,4903 gr CO_2
0,1965 gr. H_2O

gefunden	berechnet
C = 56,39	C = 56,7
H = 9,19	H = 9,09

Der neu entstandene Körper ist p-Xylylenditripropylammoniumbromid und verläuft seine Bildung gemäss folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + 2(C_3H_7)_3N = C_6H_4\begin{matrix}CH_2BrN(C_3H_7)_3\\CH_2BrN(C_3H_7)_3\end{matrix}$$

Derivate des p-Xylylenditripropylammoniumbromids.

Das Perbromid.

$$C_6H_4\begin{matrix}Br_2\\CH_2BrN(C_3H_7)_3\\CH_3BrN(C_3H_7)_3\\Br_2\end{matrix}$$

Aus der wässrigen Lösung des p-Xylylenditripropylammoniumbromids fällt Bromwasser einen orangegelben flockigen Niederschlag, welcher sich sehr leicht in Alkohol löst, ohne sich zu zersetzen. Aus dieser Lösung scheiden sich orangefarbige kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 181°—182° aus.

Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat

0,2289 gr. Substanz lieferten 0,302 gr. CO_2
0,1225 gr. H_2O

gefunden	berechnet
C = 35,98	C = 35,85
H = 5,49	H = 5,7

Das Platindoppelsalz.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2ClN(C_3H_7)_3\\CH_2ClN(C_3H_7)_4\end{matrix}, PtCl_4$$

Durch Schütteln mit feuchtem Chlorsilber wurde das p-Xylylenditripropylammoniumbromid in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dasselbe giebt mit Platinchlorid einen orangefarbigen flockigen Niederschlag, der in heissem Wasser

und Alkohol schwer löslich ist. Aus Wasser scheiden sich orangefarbige Nadeln vom Schmelzpunkt 235° aus.

Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,25 gr. Substanz lieferten 0,061 gr. Pt.

gefunden	berechnet
Pt = 24,48	Pt = 24,56

Das Golddoppelsalz.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Cl\,N(C_3H_7)_3\\ CH_3\,Cl\,N(C_3H_7)_3\end{matrix}\,,\;2\,AuCl_3$$

In derselben Weise wie bei der Darstellung des Platindoppelsalzes wurde die Base zunächst in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dasselbe giebt mit Goldchlorid kleine gelbe Nadeln, welche in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich sind und bei 214° schmelzen.

Die Goldbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3305 gr. Substanz lieferten 0,1215 gr. Au.

gefunden	berechnet
Au = 36,79	Au = 36,88

VII. p-Xylylenbromid und Pyridin.

5 gr. p-Xylylenbromid und 3 gr Pyridin werden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stunden stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit bemerkt man kleine weisse Nadeln, welche abgesaugt und zur Reinigung in Alkohol aufgelöst und durch Aether gefällt werden. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol und Chloroform dagegen schwer löslich und schmelzen bei 260°. Der so neu entstandene Körper ist p-Xylylendipyridoniumbromid und die Reaction verläuft daher in folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\ CH_2Br\end{matrix} + 2\,NC_5H_5 = C_6H_4\begin{matrix}CH_2\cdot \overset{Br}{\overset{\cdot}{N}}:C_5H_5\\ CH_2\cdot \underset{Br}{\overset{\cdot}{N}}:C_5H_5\end{matrix}$$

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

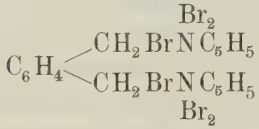
I. 0,1641 gr. Substanz lieferten 0,3075 gr. CO_2
0,0656 gr. H_2O

II. 0,1933 gr. Substanz lieferten bei 16° und 756 mm. Druck 10,8 ccm Stickstoff.

gefunden	berechnet
C = 51,1	C = 51,1
H = 4,43	H = 4,26
N = 6,48	N = 6,6

Derivate des n-Xylylendipiridoniumbromids.

Das Perbromid.



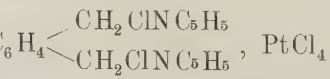
Aus der wässrigen Lösung des Bromids fällt Bromwasser einen orangegelben Niederschlag, welcher sich ohne Zersetzung in Alkohol löst. Aus dieser Lösung scheiden sich feine orangefarbige Nadeln vom Schmelzpunkt 149° ab.

Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,2435 gr. Substanz lieferten 0,2492 gr. CO_2
0,1062 gr. H_2O

gefunden	berechnet
C = 28,93	C = 29,11
H = 2,51	H = 2,41

Das Platindoppelsalz.



Durch Schütteln mit feuchtem Chlorsilber wurde das p-Xylylendipyridoniumbromid in das entsprechende Chlorid

übergeführt. Dieses giebt mit Platinchlorid kleine orangefarbige Nadeln, welche schwer löslich in Wasser und Alkohol sind und bei 253° schmelzen. Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2542 gr. Substanz lieferten 0,0735 gr. Pt.

gefunden	berechnet
Pt = 29,1	Pt = 29,08

Das Golddoppelsalz.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2ClNC_5H_5\\CH_2ClNC_5H_5\end{matrix}, 2AuCl_3$$

In derselben Weise wie beim Platindoppelsalz beschrieben, wurde die Base in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dieses giebt mit Goldchlorid einen gelben flockigen Niederschlag, welcher in heissem Alkohol und Wasser leicht löslich ist. Aus diesen Lösungen krystallisiert das Salz in mikroskopisch kleinen Prismen wieder aus.

Dieselben schmelzen bei 246°.

Die Goldbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,33 gr. Substanz lieferten 0,1379 gr. Au.

gefunden	berechnet
Au = 41,81	Au = 41,95

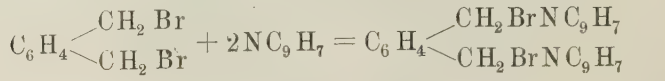
VIII. p-Xylylenbromid und Chinolin.

5 gr. p-Xylylenbromid und 5 gr. Chinolin wurden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stunden stehen gelassen.

Nach einiger Zeit schon scheidet sich ein hellvioletter Niederschlag ab. Nach dem Verdunsten der Chloroformlösung hinterblieb eine Krystallmasse, welche noch unverändertes Chinolin enthielt. Um dieses zu entfernen, wurde die ganze Masse mit kaltem Alkohol mehrere Male durchgeschüttelt und die neue Verbindung in heissem Wasser aufgelöst, worin dieselbe reichlich löslich ist. Aus dieser Lösung scheiden sich hellviolette mikroskopische Nadeln vom

Schmelzpunkt 306° aus. Dieselben sind sehr wenig löslich in Alkohol.

Dies p-Xylylendichinoliniumbromid bildet sich also nach folgender Gleichung:



Die getrocknete Substanz ergab folgendes Resultat:

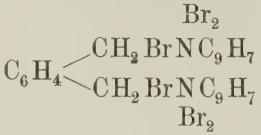
I. 0,1584 gr. Substanz lieferten 0,3453 gr. CO_2
0,064 gr. H_2O

II. 0,2936 gr. Substanz lieferten bei 13° und 734 mm. Druck 13 ccm. Stickstoff.

gefunden	berechnet
C = 59,5	C = 59,77
H = 4,48	H = 4,21
N = 5,15	N = 5,36

Derivate des p-Xylylendichinoliniumbromids.

Das Perbromid.



Aus der wässrigen Lösung des Bromids fällt Bromwasser einen hellorangefarbigen Niederschlag, welcher sich ohne Zersetzung in Alkohol löst. Aus dieser Lösung scheidet sich das Perbromid in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 206° aus.

Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,21 gr. Substanz lieferten 0,2841 gr. CO_2
0,052 gr. H_2O

gefunden	berechnet
C = 36,9	C = 37,05
H = 2,85	H = 2,61

Das Platindoppelsalz.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2ClNC_9H_7\\CH_2ClNC_9H_7\end{matrix}, PtCl_4$$

Durch Schütteln mit feuchtem Chlorsilber wurde das p-Xylylendichinoliniumbromid in das entsprechende Chlorid übergeführt. Letzteres giebt mit Platinchlorid einen hellorangefarbigen Niederschlag, welcher in Wasser und Alkohol sehr wenig löslich ist. Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,35 gr. Substanz lieferten 0,0878 gr. Pt.

gefunden	berechnet
Pt = 25,1	Pt = 25,3

Es schmilzt bei 257°.

Das Golddoppelsalz

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2ClNC_9H_7\\CH_2ClNC_9H_7\end{matrix}, 2AuCl_3$$

In derselben Weise wie beim Platindoppelsalz beschrieben wurde die Base in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dasselbe giebt mit Goldchlorid einen dunkelgelben Niederschlag, welcher im Wasser sehr wenig, in Alkohol leichter löslich ist. Die Goldbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,315 gr. Substanz lieferten 0,1184 gr. Au

gefunden	berechnet
Au = 37,6	Au = 37,8

Es schmilzt bei 242°.

IX. p-Xylylenbromid und Strychnin.

5 gr. p-Xylylenbromid und 14 gr. Strychnin wurden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 2 Stunden lang im Wasserbade gekocht. Nach Verlauf dieser Zeit erstarrt die Reactionsmasse zu einem Krystallkuchen. Dasselbe wurde abgesaugt und die von Chloroform befreite Substanz

mit heissem Wasser aufgelöst, worin dieselbe reichlich löslich ist. Beim Erkalten krystallisiert der Körper in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 291° aus. Aus einigen Analysen war zu entnehmen, dass die so erhaltene Verbindung noch ein Gemisch von Mono- und Diadditionsprodrukten war. Durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol, worin dieselbe schwer löslich ist, und Fällen mit Aether gewinnt man das reine p-Xylylendistrychniniumbromid.

Die Reaction verläuft also gemäss folgenden Gleichung.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + 2\,C_{21}H_{22}N_2O_2$$

$$= C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\,N\,C_{21}H_{22}N_2O_2\\CH_2Br\,N\,C_{21}H_{22}N_2O_2\end{matrix}$$

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,234 gr. Substanz lieferten 0,449 gr. CO_2
0,1221 gr. H_2O

gefunden	berechnet
C = 64	C = 64,37
H = 5,75	H = 5,57

Derivate des p-Xylylendistrychniniumbromids.

Das Perbromid.

$$C_6H_4\begin{matrix}Br_2\\CH_2Br\,N\,C_{21}H_{22}N_2O_2\\CH_2Br\,N\,C_{21}H_{22}N_2O_2\\Br_2\end{matrix}$$

Aus der wässrigen Lösung des Bromids fällt Bromwasser einen gelben Niederschlag, welcher sich in Alkohol sehr wenig löst. Aus dieser Lösung erhält man das Perbromid in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 195°.

Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,2352 gr. Substanz lieferten 0,411 gr. CO_2
0,0366 gr. H_2O

gefunden	berechnet
C = 47,66	C = 47,92
H = 4,23	H = 4,15

Das Platindoppelsalz

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2ClNC_{21}H_{22}N_2O_2\\ CH_1ClNC_{21}H_{22}N_2O_2\end{matrix}, PtCl_4$$

Durch Schütteln mit feuchtem Chlorsilber wurde das p-Xylylendistrychniniumbromid in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dasselbe giebt mit Platinchlorid einen hellorangefarbigen Niederschlag, welcher in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 247° und 249°. Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat.
0,4008 gr. Substanz lieferten 0,0658 gr. Pt.

gefunden	berechuer
Pt = 16,41	Pt = 16,58

Das Golddoppelsalz.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2ClNC_{21}H_{22}N_2O_2\\ CH_2ClNC_{21}H_{22}NO_2\end{matrix}, 2AuCl_3$$

In derselben Weise wie beim Platindoppelsalz angegeben, wurde die Base in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dasselbe giebt mit Goldchlorid einen dunkelgelben Niederschlag, welcher unlöslich im Wasser und schwer löslich im Alkohol ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 210°. Die Goldbestimmung ergab folgendes Resultat:
0,35 gr. Substanz lieferten 0,0945 gr. Au.

gefunden	berechnet
Au = 27	Au = 27,14

Lebenslauf.

Ich, Wahan Manoukian, armenisch-gregorianischer Confession, wurde am 23. März 1865 in Konstantinopel geboren als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Manouk Manoukian.

Ich besuchte zunächst eine höhere armenische Schule in Konstantinopel, alsdann das „Gymnase Cantonal“ in Neuchâtel, worauf ich nach Erlangung des „Certificat de Maturité“ mich an der Universität Genf im November 1885 in der philosophischen Facultät immatriculieren liess um Naturwissenschaften zu studieren.

Ich erlangte daselbst am 13. Juli 1887 das „Diplôme de Bachelier es sciences physiques et naturelles“, und ging dann nach Berlin, wo ich vier Semester an der Universität und drei Semester an der techn. Hochschule Chemie studierte. Am 21. März 1891 machte ich das Diplomexamen als technischer Chemiker.

Ende 1891 ging ich nach meiner Heimat, Konstantinopel, zurück, errichtete dort ein modernes chemisch-technisches Laboratorium, das ich aber auf höheren Befehl infolge der bekannten armenischen Unruhen schliessen musste. Es blieb mir daher nichts anderes übrig als die Türkei zu verlassen.

Ich wandte mich nach England, arbeitete dort zunächst in dem städtischen Untersuchungsamt des Mr. Carter Bell in Salford, alsdann im Laboratorium von Herren Cross & Bevan in London. Juli 1897 wurde ich von der Continentalen Viscose Co. in Breslau als Chemiker engagirt und besuchte

von April 1899 bis jetzt die hiesige Universität als Hospitant. Am 1. Mai bestand ich an derselben das Examen rigorosum. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Ahrens, Döring, du Bois-Reymond †, Ebbinghaus, Frech, Gabriel, Graebe, Helmholtz †, Herzfeld, Hintze, Hirschwald, v. Hoffmann †, Knorre, Koch, Kundt †, Ladenburg, Liebermann, Luschan, Müller †, Paalzow, Raoul Pictet, Rammelsberg †, Sell †. Ch. Sorel, Thury, C. Vogt †, Vogel †, Wartmann †, Weber, Witt.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Die Existenz der höheren Wasserstoffoxyde H_2O_3 und H_2O_4 ist noch nicht mit Sicherheit erwiesen.
2. Die isomeren Thiosemicarbazide sind wahrscheinlich nicht stereomer, sondern structurisomer.
3. Die Unterscheidung von Krystall- und Constitutionswasser bei den Zeolithen ist nicht durchführbar.
4. Die von Zöppritz und Arrhenius geäusserte Anschauung, dass das Innere der Erde gasförmig sei, weicht von dem gewöhnlichen Sprachgebrauch des Wortes Gas vollkommen ab, und wirkt dadurch scheinbar widersinnig. Die thatsächliche Anschauung der Genannten führt zur Annahme eines durch colossalen Druck bedingten, experimentell nicht darstellbaren vierten Aggregatzustandes.